## Короткий аналіз хімічних зв'язків.

Безверхній Володимир Дмитрович.

E-mail:bezvold@ukr.net Україна.

Знайдемо залежності Кратність = f (L) і E = f (L) використовуючи функцію $y = a + b/x + c/x^2$ для C-O зв'язків, де кратність – кратність зв’язку, L – довжина зв’язку в Å, E – енергія зв’язку в КДж/моль.

Для довжин зв'язків візьмемо дані:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_3C{-}OH$ | Lc-o = 1,434 Å | (6) | Кратність = 1 |
| $H_2C{=}O$ | Lc-o = 1,206 Å | (6) | Кратність = 2 |
| $C{\equiv}O$ | Lc-o = 1,12823 Å | (7) | Кратність = 3 |

$y = a + b/x + c/x^2$ $X = 1/x$ $Y=\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$

$b_1 = b + c/x_1$ $Y = b_1 + cX$

$$c=\frac{\left(\sum(1/x\cdot Y)-\left(\sum(1/x)\cdot\sum Y\right)/n\right)}{\left(\left(\sum 1/x^2\right)-\left(\sum(1/x)\right)^2/n\right)}$$

$$b_1=\left(\sum Y\right)/n-c\left(\sum(1/x)\right)/n$$

n – число даних значень Y.

a знаходимо з рівняння: $\Sigma y = na + b\Sigma(1/x) + c\Sigma(1/x^2)$,

при n = 3

Таблиця 1. Обчислення коефіцієнтів для залежності Кратність = f(L) для C-O зв'язку.

| | 1/x | $1/x^2$ | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (Кратність) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1,43400 | 1 |
| | 0,82918740 | 0,68755174 | 7,58510526 | 6,28947368 | 1,20600 | 2 |
| | 0,88634410 | 0,78560586 | 10,58234503 | 9,37959905 | 1,12823 | 3 |
| ∑ | 1.71553149 | 1.47315760 | 18.16745029 | 15.66907273 | 3.76823 | 6 |

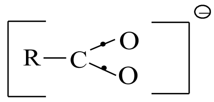
$1/x_1 = 0{,}69735007$ $x_1 = 1{,}43400$ $y_1 = 1$

$\Sigma(1/x^2) = 1{,}95945472$ $\Sigma(1/x) = 2{,}41288156$

c = 52,43899244 b = - 72,46498138 a = 26,03252883

$$\text{Кратність (C-O)} = 26{,}03252883 - \frac{72{,}46498138}{L} + \frac{52{,}43899244}{L^2}$$

З рівняння знайдемо:



$HCOO^{\ominus}\ Na^{\oplus}$ Lc-o = 1,27 Å (8) Кратність (L=1,27 Å) = 1,486

$NH_3^{\oplus}\ CH_2COO^{\ominus}$ Lc-o = 1,26 Å (8) Кратність (L=1,26 Å) = 1,551

$CO_3^{2-}\ K_2^{2+}\ 3H_2O$ Lc-o = 1,29 Å (9) Кратність (Lc-o = 1,29 Å) = 1,370

$CO_3^{2-}\ Ca^{2+}$

O=CO Lc-o = 1,162 Å (4) Кратність (Lc-o = 1,162 Å) = 2,507

Отже, як бачимо, як і передбачалося теорією трьохелектронного зв'язку, кратність C−O зв'язку у карбоксилат-аніоні рівна 1,5, у карбонат-аніоні рівна 1,37, а у вуглекислого газу рівна 2,5.

$H_2N-C(=O)-NH_2$ Lc-o = 1,27 Å (10)

Кратність (Lc-o = 1,27 Å) = 1,486 ≈ 1,5 Кратність C−N = 1,686

Знайдемо тепер залежність E = f(L) для C−O зв'язків.

Для енергій зв'язків візьмемо дані:

C−O Lc-o = 1,434 Å Ec-o = 351,708 КДж/моль (2)

C=O (для $H_2C=O$) Lc-o = 1,206 Å Ec-o = 686,668 КДж/моль (2)

C≡O Lc-o = 1,12823 Å Ec-o = 1071,773 КДж/моль (7)

Таблиця 2. Обчислення коефіцієнтів для залежності E = f(L) для C-O зв'язку.

| | 1/x | 1/x² | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (E, КДж/моль) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | <br>0,82918740<br>0,88634410 | <br>0,68755174<br>0,78560586 | <br>2540,70685895<br>3809,98813722 | <br>2106,72210526<br>3376,96049318 | 1,43400<br>1,20600<br>1,12823 | 351,708<br>686,668<br>1071,773 |
| ∑ | 1.71553149 | 1.47315760 | 6350.69499617 | 5483.68259844 | 3.76823 | 2110.149 |

$1/x_1 = 0{,}69735007$ $x_1 = 1{,}43400$ $y_1 = 351{,}708$

$\Sigma(1/x^2) = 1{,}95945472$ $\Sigma(1/x) = 2{,}41288156$

c = 22207,04265404 b = -31359,17576343 a = 11420,81052442

$$Ec\text{-}o = 11420{,}81052442 - \frac{31359{,}17576343}{L} + \frac{22207{,}04265404}{L^2}$$

З рівняння знайдемо:

E (L = 1,434 Å) = 351,708 КДж/моль

E (L = 1,206 Å) = 686,668 КДж/моль

E (L = 1,12823 Å) = 1072,542 Кдж/моль

O=CO Lc-o = 1,16213 Å (29)

E (L = 1,16213 Å) = 879,596 КДж/моль = 210,088 ККал/моль

O=CO Lc-o = 1,162 Å E ср. = 192 ККал/моль D = 127 ККал/моль (11)

E (L = 1,162 Å) = 880,257 КДж/моль = 210,246 ККал/моль

$N\overset{\oplus}{H_3}—CH_2CO\overset{\ominus}{O}$ Lc-o = 1,26 Å E(L = 1,26 Å) = 520,383 КДж/моль

HCO−OH Lc-o = 1,41 Å D ~ 90 ККал/моль (4)

E (L = 1,41 Å) = 350,243 КДж/моль = 83,654 ККал/моль

$H_3C$−OH Lc-o = 1,434 Å D ~ 90 ККал/моль (4)

E (L = 1,434 Å) = 351,708 КДж/моль = 84,004 Ккал/моль

$CH_3CO$−OH Lc-o = 1,43 Å D ~ 90 ККал/моль (4)

E (L = 1,430 Å) = 351,038 КДж/моль = 83,844 ККал/моль

Знайдемо залежності Кратність = f(L) і E = f(L) для C−N зв'язків.

Для енергій зв'язків візьмемо дані (2)

C−N E = 291,834 КДж/моль

C=N E = 615,489 КДж/моль

C≡N (для HC≡N) E = 866,709 КДж/моль

Для довжин зв'язків візьмемо дані:

$CH_3$−$NH_2$ ($L_{C\text{-}N}$ = 1,4714 Å) (12)

HC≡N ($L_{C\equiv N}$ = 1,157 Å) (6)

C=N ($L_{C=N}$ = 1,28 Å) (14)

Знайдемо залежність Кратність = f(L)

Таблиця 3. Обчислення коефіцієнтів для залежності Кратність = f(L) для C-N зв'язку.

| | 1/x | 1/x² | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (Кратність) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1,4714 | 1 |
| | 0,78125000 | 0,61035156 | 9,84008359 | 7,68756531 | 1,2800 | 2 |
| | 0,86430424 | 0,74702181 | 10,82957888 | 9,36005089 | 1,1570 | 3 |
| ∑ | 1.64555424 | 1.35737337 | 20.66966247 | 17.04761620 | 3.9084 | 6 |

$1/x_1 = 0,67962485$ $x_1 = 1,4714$ $y_1 = 1$

$\Sigma(1/x^2) = 1,81926331$ $\Sigma(1/x) = 2,32517908$

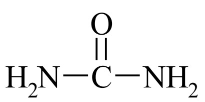
$c = 11,91384503$ $b = -7,56455294$ $a = 0,63817306$

$$\text{Кратність (C-N)} = 0,63817306 - \frac{7,56455294}{L} + \frac{11,91384503}{L^2}$$

З рівняння знайдемо:

$C(N_3)_3^{\oplus}\ SbCl_6^{\ominus}$ $L_{C-N} = 1,34$ Å (9) Кратність (L = 1,34 Å) = 1,628

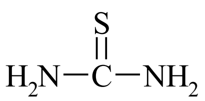
$C(NH_2)_3^{\oplus}\ CO_3^{\ominus}$ $L_{C-N} = 1,34$ Å (9) Кратність (L = 1,34 Å) = 1,628



$L_{C-N} = 1,33$ Å (10)

$L_{C-O} = 1,27$ Å

Кратність ($L_{C-N}$ = 1,33 Å) = 1,686



$L_{C-N} = 1,33$ Å (10)

$L_{C-S} = 1,71$ Å

Знайдемо залежність E = f(L) для C-N зв'язків

Таблиця 4. Обчислення коефіцієнтів для залежності E = f(L) для C-N зв'язку.

| | 1/x | $1/x^2$ | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (E, КДж/моль) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | <br>0,78125000<br>0,86430424 | <br>0,61035156<br>0,74702181 | <br>3184,79225580<br>3112,82707944 | <br>2488,11894984<br>2690,42962786 | 1,4714<br>1,2800<br>1,1570 | 291,834<br>615,489<br>866,709 |
| ∑ | 1.64555424 | 1.35737337 | 6297.61933524 | 5178.54857771 | 3.9084 | 1774.032 |

$1/x_1 = 0{,}67962485$ $x_1 = 1{,}4714$ $y_1 = 291{,}834$

$\Sigma(1/x^2) = 1{,}81926331$ $\Sigma(1/x) = 2{,}32517908$

c = -866,48412671 b = 4450,61712191 a = -2332,69568587

$$E\ (C\text{-}N) = -2332{,}69568587 + \frac{4450{,}61712191}{L} - \frac{866{,}48412671}{L^2}$$

E(L = 1,33 Å) = 523,790 КДж/моль

Знайдемо залежність Кратність = f(L) і E = f(L) для C−S зв'язків. Спочатку знайдемо залежність Кратність = f(L).

Для довжин зв'язків візьмемо дані:

$H_3C{-}SH$ Кратність = 1 L = 1,818 Å (15)

$H_2C{=}S$ Кратність = 2 L = 1,6108 Å (16)

C≡S Кратність = 3 L = 1,53492 Å (7)

В молекулі CS кратність рівна 3, що підтверджують спектральні дані сполук CS, HCP, CP (7), (17), а саме частоти коливання і постійні ангармонічності ($\omega_e x_e$), які для C≡P і C≡S зв'язків виявляються практично однакові:

CS $L_{C\text{-}S}$ = 1,53492 Å D = 169,6 ККал/моль $\omega_e$ = 1285,08 $см^{-1}$

$\omega_e x_e$ = 6,46 $см^{-1}$

CP $L_{C\text{-}P}$ = 1,5583 Å D = 122 ККал/моль $\omega_e$ = 1239,67 $см^{-1}$

$\omega_e x_e$ = 6,86 $см^{-1}$

H−C≡P $L_{C\text{-}P}$ = 1,5421 Å $\nu_1$ = 3216,9 $см^{-1}$

$L_{C\text{-}H}$ = 1,0667 Å $\nu_2$ = 1278,4 $см^{-1}$

$\nu_3$ = 674,7 $см^{-1}$

Таблиця 5. Обчислення коефіцієнтів для залежності Кратність = f(L) для C-S зв'язку.

| | 1/x | $1/x^2$ | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (Кратність) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1,81800 | 1 |
| | 0,62080954 | 0,38540448 | 14,13337066 | 8,77413127 | 1,61080 | 2 |
| | 0,65149975 | 0,42445193 | 19,71516575 | 12,84442560 | 1,53492 | 3 |
| ∑ | 1.27230929 | 0.80985641 | 33.84853640 | 21.61855688 | 4.96372 | 6 |

$1/x_1 = 0,55005501$ $x_1 = 1,81800$ $y_1 = 1$

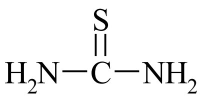
$\Sigma(1/x^2) = 1,11241692$ $\Sigma(1/x) = 1,82236429$

c = 181,87538814 b = -198,81807222 a = 55,33256579

$$\text{Кратність (C-S)} = 55,33256579 - \frac{198,81807222}{L} + \frac{181,87538814}{L^2}$$

З рівняння знайдемо:

$CS_3^{2-}$ $L_{c-s} = 1,71$ Å (9) Кратність ($L_{c-s} = 1,71$ Å) = 1,263



$L_{C-S} = 1,71$ Å (10)

$L_{C-N} = 1,33$ Å

Кратність (C-S) = 1,263 Кратність (C-N) = 1,686

S=C=S $L_{c-s} = 1,5529$ Å (17)

Кратність ($L_{c-s} = 1,5529$ Å) = 2,722

Знайдемо залежність E = f(L) для C−S зв'язків.

Для енергій зв'язків візьмемо дані:

C−S L = 1,818 Å E = 259,594 КДж/моль (2)

C=S L = 1,6108 Å E = 728,538 КДж/моль (2)

C≡S L = 1,53492 Å E = 709,606 КДж/моль (7)

Таблиця 6. Обчислення коефіцієнтів для залежності E = f(L) для C-S зв'язку.

| | 1/x | 1/x² | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (E, КДж/моль) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | <br>0,62080954<br>0,65149975 | <br>0,38540448<br>0,42445193 | <br>6627,75936908<br>4436,03058434 | <br>4114,57621622<br>2890,07282747 | 1,81800<br>1,61080<br>1,53492 | 259,594<br>728,538<br>709,606 |
| ∑ | 1.27230929 | 0.80985641 | 11063.78995342 | 7004.64904369 | 4.96372 | 1697.738 |

$1/x_1 = 0,55005501$ $x_1 = 1,81800$ $y_1 = 259,594$

$\Sigma(1/x^2) = 1,11241692$ $\Sigma(1/x) = 1,82236429$

c = -71414,57485742 b = 90244,55278987 a = -27772,64385690

$$E_{c\text{-}s} = -27772,64385690 + \frac{90244,55278987}{L} - \frac{71414,57485742}{L^2}$$

З рівняння знайдемо:

SC=S Lc-s = 1,5529 Å E (L = 1,5529 Å) = 726,729 КДж/моль = 173,576 ККал/моль

Ec-s сер = 128 ККал/моль (11)

Знайдемо залежність Кратність = f(L) і E = f(L) для N−N зв'язків.

Для енергій зв'язків візьмемо дані:

N−N E = 160,781 КДж/моль (2)

N=N E = 418,000 КДж/моль (40)

N≡N E = 945,333 КДж/моль (18)

Для довжин зв'язків візьмемо дані:

$H_2N{-}NH_2$ L = 1,4530 Å (26)

HN=NH L = 1,2300 Å (27)

N≡N L = 1,0976 Å (28)

Знайдемо спочатку залежність Кратність = f(L)

Таблиця 7. Обчислення коефіцієнтів для залежності Кратність = f(L) для N−N зв'язку.

| | 1/x | 1/x² | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (Кратність) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | <br>0,81300813<br>0,91107872 | <br>0,66098222<br>0,83006443 | <br>8,01430493<br>8,97474845 | <br>6,51569507<br>8,17670231 | 1,4530<br>1,2300<br>1,0976 | 1<br>2<br>3 |
| ∑ | 1.72408685 | 1.49104665 | 16.98905339 | 14.69239737 | 3.7806 | 6 |

$1/x_1 = 0,68823125$ $x_1 = 1,4530$ $y_1 = 1$

$\Sigma(1/x^2) = 1,96470890$ $\Sigma(1/x) = 2,41231809$

$c = 9,79339013$ $b = -6,68791795$ $a = 0,96407492$

$$\text{Кратність (N-N)} = 0,96407492 - \frac{6,68791795}{L} + \frac{9,79339013}{L^2}$$

Знайдемо залежність E = f(L) для N-N зв'язків.

Таблиця 8. Обчислення коефіцієнтів для залежності E = f(L) для N-N зв'язку.

| | 1/x | 1/x² | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (E, КДж/моль) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1,4530 | 160,781 |
| | 0,81300813 | 0,66098222 | 2061,43150049 | 1675,96056951 | 1,2300 | 418,000 |
| | 0,91107872 | 0,83006443 | 3520,57842393 | 3207,52407428 | 1,0976 | 945,333 |
| ∑ | 1.72408685 | 1.49104665 | 5582.00992443 | 4883.48464379 | 3.7806 | 1524.114 |

$1/x_1 = 0,68823125$ $x_1 = 1,4530$ $y_1 = 160,781$

$\Sigma(1/x^2) = 1,96470890$ $\Sigma(1/x) = 2,41231809$

$c = 14878,53765631$ $b = -20274,81508318$ $a = 7067,14065437$

$$E\ (\text{N-N}) = 7067,14065437 - \frac{20274,81508318}{L} + \frac{14878,53765631}{L^2}$$

З рівняння знайдемо:

$N_2^{\oplus}$ L = 1,116 Å, Кратність = 2,835, E = 846,001 КДж/моль

експериментально знайдено E = 843,26 КДж/моль (19)

Знайдемо залежність Кратність = f(L) для N−O зв'язків.

Для довжин зв'язків візьмемо дані:

$NH_2{-}OH$ $L_{N-O} = 1,453$ Å (20) Кратність = 1

$CH_3{-}NO_2$ $L_{N-O} = 1,224$ Å (12) Кратність = 1,5

NO $L_{N-O} = 1,1507$ Å (19) Кратність = 2,5

(20)

Таблиця 9. Обчислення коефіцієнтів для залежності Кратність = f(L) для N-O зв'язку.

| | 1/x | 1/x² | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (Кратність) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | <br>0,81699346<br>0,86903624 | <br>0,66747832<br>0,75522398 | <br>3,88312664<br>8,29623106 | <br>3,17248908<br>7,20972544 | 1,4530<br>1,2240<br>1,1507 | 1,0<br>1,5<br>2,5 |
| ∑ | 1.68602970 | 1.42270230 | 12.17935770 | 10.38221452 | 3.8277 | 5.0 |

$1/x_1 = 0,68823125$   $x_1 = 1,4530$   $y_1 = 1,0$

$\Sigma(1/x^2) = 1,89636455$   $\Sigma(1/x) = 2,37426095$

c = 84,79763896   b = -123,75637485   a = 46,00756377

$$\text{Кратність (N-O)} = 46,00756377 - \frac{123,75637485}{L} + \frac{84,79763896}{L^2}$$

$N_2O$   N−N = 1,1282 Å   (30)

N−O = 1,1843 Å

Кратність (N−O) (L = 1,1843 Å) = 1,969 ≈ 1,97

Кратність (N−N) (L = 1,1282 Å) = 2,730

$NO_3^-$   L(N−O) = 1,243 Å   (31)

Кратність (L = 1,243 Å) = 1,328 ≈ 1,33

Знайдемо залежність E = f(L) для N−O зв'язку.

Для енергій зв'язків візьмемо дані:

N−O   E = 221,900 КДж/моль   (22)

N=O   E = 607,086 КДж/моль   (22)

NO   L = 1,15070 Å   E = 626,847 КДж/моль   (19)

N−O   L = 1,453 Å   ($NH_2$−OH)   (20)

Довжину L при N=O Кратність = 2 обчислюємо за формулою:

$$\text{Кратність (N-O)} = 46,00756377 - \frac{123,75637485}{L} + \frac{84,79763896}{L^2}$$

$$2 = 46,00756377 - \frac{123,75637485}{L} + \frac{84,79763896}{L^2}$$

$44{,}00756377\ L^2 - 123{,}75637485\ L + 84{,}79763896 = 0$

L = 1,18208253 Å

Значення L = 1,63007893 Å не враховуємо, оскільки виходячи з довжин зв'язків, очевидно, що при цьому кратність < 1.

Отже, N=O Кратність = 2 L = 1,18208253 Å

N−O L = 1,453 Å E = 221,900 КДж/моль

N=O L = 1,18208253 Å E = 607,086 КДж/моль

NO L = 1,1507 Å E = 626,847 КДж/моль

Таблиця 10. Обчислення коефіцієнтів для залежності E = f(L) для N−O зв'язку.

| | 1/x | 1/x² | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (E, КДж/моль) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1,45300000 | 221,900 |
| | 0,84596462 | 0,71565614 | 2442,00695125 | 2065,85148606 | 1,18208253 | 607,086 |
| | 0,86903624 | 0,75522398 | 2239,68925320 | 1946,37112471 | 1,15070000 | 626,847 |
| ∑ | 1.71500086 | 1.47088013 | 4681.69620445 | 4012.22261077 | 3.78578253 | 1455.833 |

$1/x_1 = 0{,}68823125$ $x_1 = 1{,}4530$ $y_1 = 221{,}900$

$\Sigma(1/x^2) = 1{,}94454237$ $\Sigma(1/x) = 2{,}40323211$

c = -8769,11638979 b = 15895,54907490 a = -6564,31416262

$$E\ (N\text{-}O) = -6564{,}31416262 + \frac{15895{,}54907490}{L} - \frac{8769{,}11638979}{L^2}$$

З рівняння знайдемо:

$CH_3{-}NO_2$ $L_{N-O} = 1{,}224$ Å E(L = 1,224 Å) = 569,050 КДж/моль

Знайдемо залежність Кратність = f(L) для C−P зв'язку.

$H_2P{-}CH_3$ $L_{C-P}$ = 1,858 Å (23) Кратність = 1

$(CH_3)_3P{=}CH_2$ $L_{C=P}$ = 1,640 Å (24) Кратність = 2

H−C≡P $L_{C\equiv P}$ = 1,5421 Å (17), (25) Кратність = 3

$L_{C\equiv P}$ = 1,54 Å (25)

$L_{C\equiv P}$ = 1,5421 Å (17)

Таблиця 11. Обчислення коефіцієнтів для залежності Кратність = f(L) для C−P зв'язку.

| | 1/x | 1/x² | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (Кратність) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1,8580 | 1 |
| | 0,60975610 | 0,37180250 | 13,97761468 | 8,52293578 | 1,6400 | 2 |
| | 0,64846638 | 0,42050864 | 18,14005571 | 11,76321621 | 1,5421 | 3 |
| ∑ | 1.25822247 | 0.79231114 | 32.11767039 | 20.28615199 | 5.0401 | 6 |

$1/x_1 = 0{,}53821313$ $x_1 = 1{,}8580$ $y_1 = 1$

$\Sigma(1/x^2) = 1{,}08198452$ $\Sigma(1/x) = 1{,}79643561$

c = 107,52805439 b = -109,46128312 a = 28,76548555

$$\text{Кратність (C-P)} = 28{,}76548555 - \frac{109{,}46128312}{L} + \frac{107{,}52805439}{L^2}$$

Розглянемо O-O зв'язки.

Для довжин зв'язків візьмемо дані:

$O_3$ $L_{o-o} = 1{,}2717$ Å (32)

$O_2$ $L_{o-o} = 1{,}20735$ Å (33)

$H_2O_2$ $L_{o-o} = 1{,}452$ Å (34)

Для енергій зв'язків візьмемо дані (35)

$O_2 = 2O$ 119,11 · 4,184 = 498,356 КДж/моль

$O_3 = O_2 + O$ 25,6 · 4,184 = 107,110 КДж/моль - це енергія дисоціації

O−O E = 33,2 · 4,187 = 139,008 КДж/моль (2)

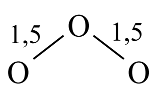
Але енергію O-O зв'язку при кратності 1,5 знайдемо слідуючим чином:

$O_3 = O_2 + O$ 107,110 КДж/моль

$O_2 = O + O$ 498,356 КДж/моль

$O_3 = O + O + O$ 498,356 КДж/моль + 107,110 КДж/моль

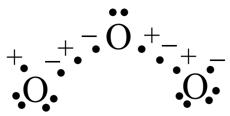
Якщо ці три атоми кисню утворять молекулу озону



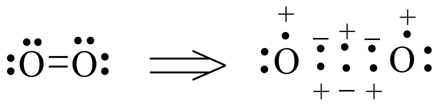

тоді ця енергія виділиться із утворених двох трьохелектронних зв'язків, отже

$E_{o-o}$ при кратности 1,5 = 302,733 КДж/моль $302{,}733 = \frac{(498{,}356 + 107{,}110)}{2}$

HO−OH Кратність (O-O) = 1



Кратність (O-O) = 1,5



Кратність (O-O) = 2

$H_2O_2$ Lo-o = 1,452 Å Кратність = 1 E = 139,008 КДж/моль

$O_3$ Lo-o = 1,2717 Å Кратність = 1,5 E = 302,733 КДж/моль

$O_2$ Lo-o = 1,20735 Å Кратність = 2 E = 498,356 КДж/моль

Таблиця 12. Обчислення коефіцієнтів для залежності Кратність = f(L) для O−O зв'язку.

| | 1/x | 1/x² | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (Кратність) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1,45200 | 1,0 |
| | 0,78634898 | 0,61834472 | 5,12065557 | 4,02662230 | 1,27170 | 1,5 |
| | 0,82826024 | 0,68601502 | 7,16563335 | 5,93500920 | 1,20735 | 2,0 |
| ∑ | 1.61460922 | 1.30435975 | 12.28628893 | 9.96163149 | 3.93105 | 4.5 |

$1/x_1 = 0,68870523$ $x_1 = 1,452$ $y_1 = 1,0$

$\Sigma(1/x^2) = 1,77867464$ $\Sigma(1/x) = 2,30331446$

c = 48,79304255 b = -66,85172754 a = 23,89786759

$$\text{Кратність (O-O)} = 23,89786759 - \frac{66,85172754}{L} + \frac{48,79304255}{L^2}$$

Таблиця 13. Обчислення коефіцієнтів для залежності E = f(L) для O−O зв'язку.

| | 1/x | 1/x² | $\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$ | $\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$ | x (L, Å) | y (E, КДж/моль) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 1,45200 | 139,008 |
| | 0,78634898 | 0,61834472 | 1676,75866772 | 1318,51747088 | 1,27170 | 302,733 |
| | 0,82826024 | 0,68601502 | 2574,95601441 | 2132,73368486 | 1,20735 | 498,356 |
| ∑ | 1.61460922 | 1.30435975 | 4251.71468213 | 3451.25115574 | 3.93105 | 940.097 |

$1/x_1 = 0{,}68870523$ $x_1 = 1{,}452$ $y_1 = 139{,}008$

$\Sigma(1/x^2) = 1{,}77867464$ $\Sigma(1/x) = 2{,}30331446$

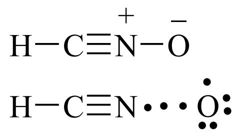
$c = 21430{,}93279023$ $b = -29935{,}02909385$ $a = 10590{,}40848780$

$$E\,(\text{O-O}) = 10590{,}40848780 - \frac{29935{,}02909385}{L} + \frac{21430{,}93279023}{L^2}$$

HCNO $L_{C\text{-}H} = 1{,}0266$ Å (36)

$L_{C\text{-}N} = 1{,}1679$ Å

$L_{N\text{-}O} = 1{,}1994$ Å



Кратність ($L_{C\text{-}N} = 1{,}1679$ Å) = 2,897

Кратність ($L_{N\text{-}O} = 1{,}1994$ Å) = 1,772

HNCO $L_{H\text{-}N} = 0{,}987$ Å (36) H−N=C=O

$L_{N\text{-}C} = 1{,}207$ Å

$L_{C\text{-}O} = 1{,}171$ Å

Кратність ($L_{N\text{-}C} = 1{,}207$ Å) = 2,549

Кратність ($L_{C\text{-}O} = 1{,}171$ Å) = 2,392

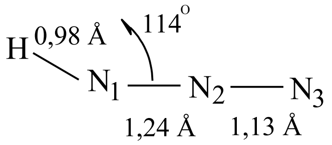
HNCS $L_{H\text{-}N} = 0{,}988$ Å (36) H−N=C=S

$L_{N\text{-}C} = 1{,}216$ Å

$L_{C\text{-}S} = 1{,}560$ Å

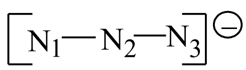
Кратність ($L_{C\text{-}N} = 1{,}216$ Å) = 2,475

Кратність ($L_{C\text{-}S} = 1{,}560$ Å) = 2,620

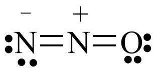
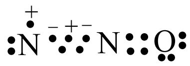



Кратність ($L_{N1\text{-}N2}$ =1,24 Å) = 1,940 (MO ~ 1,65) (37)

Кратність ($L_{N2\text{-}N3}$ =1,13 Å) = 2,715 (MO ~ 2,64)




Кратність ($L_{N\text{-}N}$ =1,18 Å) = 2,330 $L_{N\text{-}N}$ ~ 1,18 Å (37)

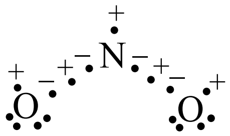
$N_2O$ $\Longrightarrow$  

N−N = 1,1282 Å (30)

N−O = 1,1843 Å

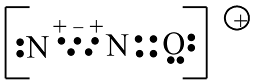
Кратність ($L_{N\text{-}N}$ = 1,1282 Å) = 2,730

Кратність ($L_{N\text{-}O}$ = 1,1843 Å) = 1,969

$NO_2$ $\Longrightarrow$ 

$L_{N\text{-}O}$ = 1,197 Å (38)

Кратність (N−O) = 1,802

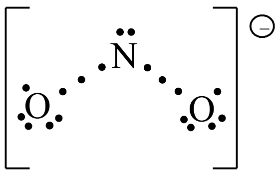
$N_2O^{\oplus}$ 

N−N = 1,154 Å (30)

N−O = 1,185 Å

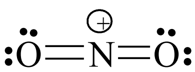
Кратність ($L_{N\text{-}N}$ = 1,154 Å) = 2,523

Кратність ($L_{N\text{-}O}$ = 1,185 Å) = 1,959

$NO_2^{\ominus}$ 

N−O = 1,236 Å (39)

Кратність (N−O) = 1,388 ≈ 1,39



$L_{N\text{-}O}$ = 1,200 Å (30)

Кратність (N−O) = 1,765

ЛІТЕРАТУРА.

1. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. Мир, Москва, 1973 год, с.143 (русский перевод с Structure and mechanism in organic chemistry. Second Edition, INGOLD C. K., Cornell University press Ithaca and London, 1969).

2. См. (1), с.116.

3. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. Издательство Академии наук СССР, Москва, 1962 год, с.69-70.

4. Cottrell T.L. The Strengths of Chemical Bonds. Butterworths Scientific Publications, London, 1958.

5. Грей Г. Электроны и химическая связь. Мир, Москва, 1967 год, с.141 (русский перевод с Electrons and chemical Bonding, Harry B. Gray, New York, Amsterdam, 1965).

6. См. (1), с.140.

7. Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник. Химия, Ленинград, 1979 год, с.36.

8. См. (1), с.144.

9. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Мир, Москва, 1988 год, т.3, с.17 (русский перевод с Structural inorganic chemictry, fifth Edition, Wells A. F. Clarendon Press, Oxford, 1986).

10. См. (9), с.17-18.

11. См. (5), с.117.

12. См. (7), с.416.

13. См. (7), с.367.

14. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Мир, Москва, 1987 год, т.2, с.566 (русский перевод с Structural inorganic chemictry, fifth Edition, Wells A. F. Clarendon Press, Oxford, 1986).

15. См. (7), с.365.

16. См. (7), с.198.

17. См. (7), с.106.

18. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Наука, Москва, 1974 год, с.97.

19. См. (7), с.42.

20. См. (7), с.312.

21. См. (7), с.216.

22. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. Мир, Москва, 1975

год, с.20 (русский перевод с MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN CHIMIE ORGANIQUE MATHIEU J., PANICO R., Hermann, 1972).

23. См. (14), с.612.

24. Колодяжный О. И. Химия илидов фосфора. Наукова думка, Киев, 1994 год, с.255.

25. См. (14), с.611.

26. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Мир, Москва, 1987 год, т.2, с.558 (русский перевод с Wells A. F. Structural inorganic chemictry, Fifth Edition, Clarendon Press, Oxford).

27. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Мир, Москва, 1987 год, т.2, с.562 (русский перевод с Wells A. F. Structural inorganic chemictry, Fifth Edition, Clarendon Press, Oxford).

28. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. Мир, Москва, 1976 год, с.127 (русский перевод с THE CHEMIST'S COMPANION. A HANDBOOK OF PRACTICAL DATA, TECHNIQUES, AND REFERENCES. ARNOLD J. GORDON Pfizer, Inc., RICHARD A. FORD Montgomery College, A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, JOHN WILEY AND SONS, New York – London – Sydney – Toronto, 1972).

29. См. (7), с.110.

30. См. (7), с.124.

31. См. (7), с.218.

32. См. (7), с.130.

33. См. (7), с.46-47.

34. См. (7), с.236.

35. См. (18), с.106.

36.См. (7), с.200.

37. См. (14), с.564.

38. См. (7), с.122.

39. См. (14), с.577.

40. См. (14), с.543.